

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/090181 A1

(51) 国際特許分類⁷: C22C 9/10, 9/02, 9/04
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004757
 (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2003-107073 2003 年 4 月 10 日 (10.04.2003) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
 キッツ (KITZ CORPORATION) [JP/JP]; 〒2618577
 千葉県千葉市美浜区中瀬一丁目 1 0 番 1 Chiba (JP).

(KUROSE, Kazuhito) [JP/JP]; 〒4088515 山梨県北巨摩郡長坂町長坂上条 2 0 4 0 番地 株式会社キッツ長坂工場内 Yamanashi (JP). 小笹 友行 (OZASA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒4088515 山梨県北巨摩郡長坂町長坂上条 2 0 4 0 番地 株式会社キッツ長坂工場内 Yamanashi (JP). 松尾 真樹 (MATSUO, Masaki) [JP/JP]; 〒4088515 山梨県北巨摩郡長坂町長坂上条 2 0 4 0 番地 株式会社キッツ長坂工場内 Yamanashi (JP). 照井 尚徳 (TERUI, Hisanori) [JP/JP]; 〒4088515 山梨県北巨摩郡長坂町長坂上条 2 0 4 0 番地 株式会社キッツ長坂工場内 Yamanashi (JP). 川西 六郎 (KAWANISHI, Rokuro) [JP/JP]; 〒3430041 埼玉県越谷市千間台西 3-3 パークタウン 3-3-8-1 0 2 Saitama (JP).

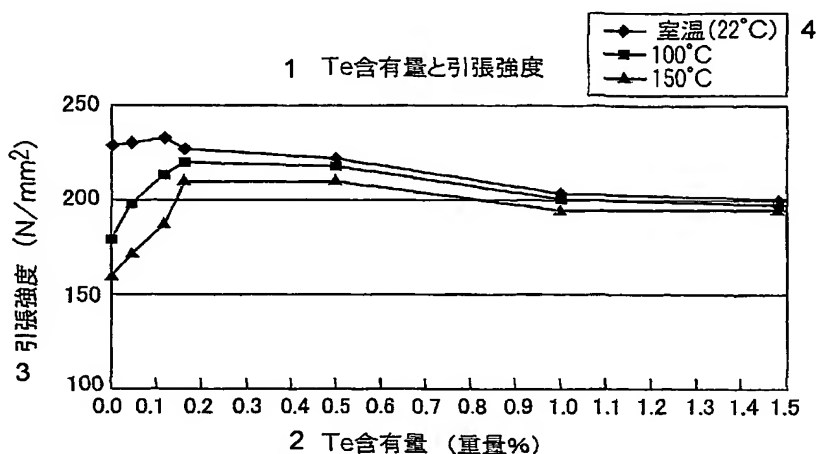
(72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 黒瀬 一人

(74) 代理人: 小林 哲男 (KOBAYASHI, Tetsuo); 〒1050004
 東京都港区新橋6丁目17番2号 御成門ビル別館7階
 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: COPPER BASE ALLOY

(54) 発明の名称: 銅基合金



1...Te CONTENT vs. TENSILE STRENGTH

2...Te CONTENT (WEIGHT %)

3...TENSILE STRENGTH (N/mm²)

4...ROOM TEMPERATURE

(57) Abstract: A copper base alloy, characterized in that it comprises an added metal which forms an alloy or an intermetallic compound with Bi, Pb and a substance formed by the binding of Bi and Pb, and exhibits improved mechanical properties, in particular tensile strength, at a high temperature due to the incorporation of the added metal, wherein the added metal is preferably one or more metals selected from the group consisting of Te, P, Zr, Ti, Co, In, Ca, B and mish metal. The formation of an alloy or an intermetallic compound of the added metal with Bi, Pb and a substance formed by the binding of Bi and Pb in the structure of the copper alloy results in the improvement of the tensile strength at a high temperature, which leads to the preparation of a Pb-substantially free copper alloy having mechanical properties being further near to those of CAC406.

[続葉有]



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明は、単独若しくは互いに結合した状態のB i、P bとの合金又は金属間化合物を合金組織中に形成することで、高温下での引張強度の低下を改善し、機械的性質を更にC A C 4 0 6に近づけたP bレスの銅基合金を提供することにある。この目的を達成するため、本発明は、単独若しくは互いに結合した状態のB i、P bと、合金又は金属間化合物を形成する添加元素を加えることにより、高温下での機械的性質、特に引張強度を改善した銅基合金であり、上記添加元素は、T e、P、Z r、T i、C o、I n、C a、B、及びミッシュメタルからなる群より1種又は2種以上選択される銅基合金である。

明 細 書

銅基合金

技術分野

本発明は、例えば、バルブ、コック、継手等の水道用配管器材などに適する銅基合金であって、高温下における機械的性質、とりわけ引張強度の低下を改善した銅基合金に関する。

背景技術

一般に、青銅鑄物（C A C 4 0 6）は、鑄造性、耐食性、被削性、耐圧性に優れ、しかも、熔融時の湯流れが良好であるため、ある程度の複雑な形状の鑄造に適しており、一般に、バルブ、コック、継手等の水道用配管器材などにも多く用いられている。

ところが、昨今、青銅中に含まれるP b（鉛）が人体に悪影響を及ぼすとして大きな社会問題となっており、世界的にもP bの水道水中への浸出量が厳しく規制されつつある。

そこで、このような状況に基づいて、新たに有用なP bレス銅合金の開発が急務となり、そのなかで、B i系、B i－S b系、B i－S e系等の各種の材料が開発されている。

例えば、特公平5－63536号公報では、銅合金中の鉛に代えてB iを添加して切削性を上げ、脱亜鉛を防止した鉛レス銅合金が提案されている。

また、特許第2889829号公報では、切削性向上のためのB i添加による鑄造時のポロシティ発生を、S bの添加により抑制し、機械的強度を上げた無鉛青銅が提案されている。

さらに、米国特許第5614038号明細書では、S eとB iの添加により、特にZ n－S e化合物を析出させ、機械的性質及び切削性や鑄造性をC A C 4 0 6と実質同等とした青銅合金が提案されている。

これらP bレス銅合金は、その量産時において、従来のC A C 4 0 6の製造と鑄造設備を共用して製造しているところが多く、このような場合、炉及び取鍋等からのP bの混入が考えられる。

また、上記P bレス銅合金は、市販のインゴットや、コスト及び環境に配慮して、スクラップ等のリサイクル材を用いて製造されるが、これらの材料には不可避不純物としてのP bの混入が避けられない。

従って、上記P bレス銅合金は、鑄造設備をP bレス銅合金専用としても、不可避不純物レベルでの0.4重量%以下のP bの含有を許容しているのが現状である。

特公平5－63536号公報、特許第2889829号公報、米国特許第5614038号明細書のように、P bの代替元素として、B iを添加したP bレス青銅鑄物において、上述のような微量のP bを含有している場合、鑄物材料が100℃を超えるような高温下に曝されると、機械的性質、とりわけ引張強度が低下するおそれがある。

これは、P bの代替成分として、B iを添加したP bレス青銅鑄物にP bが微量でも含有している場合、C uに固溶しないB i及びP bが低融点のB i－P b 2元系共晶物として結晶粒界、及び結晶粒内に存在し、ここが高温下において局部的に弱い部分となり、引張強度が低下するためである。

ここで、共晶とは融液中から α と β の結晶が同時に晶出してできる組織であり、その結晶粒は非常に微細で、 α と β が混ざり合った組織である。

上記引張強度の低下は、実際の水道用配管器材の使用に影響を及ぼす

ものではないが、市場では、より C A C 4 0 6 に近い機械的性質を得られる P b レス青銅鑄物の供給が求められている。

本発明は、上記の実情に鑑みて開発に至ったものであり、その目的とするところは、単独若しくは互いに結合した状態の B i、P b との合金又は金属間化合物を合金組織中に形成することで、高温下での引張強度の低下を改善し、機械的性質を更に C A C 4 0 6 に近づけた P b レスの銅基合金を提供することにある。

発明の開示

上記の目的を達成するため、本発明は、単独若しくは互いに結合した状態の B i、P b と、合金又は金属間化合物を形成する添加元素を加えることにより、高温下での機械的性質、特に引張強度を改善した銅基合金である。

上記添加元素は、T e、P、Z r、T i、C o、I n、C a、B、及びミッシュメタルからなる群より 1 種又は 2 種以上選択される銅基合金である。

上記添加元素は、0.01～2.0 重量%含有される銅基合金である。

合金組織中における B i－P b 2 元系共晶物の発生を抑制した銅基合金である。

上記銅基合金は、少なくとも、S n 2.8～6.0 重量%、Z n 1.0～12.0 重量%、B i 0.1～3.0 重量%を含有する銅基合金である。

上記銅基合金は、少なくとも、S n 2.8～6.0 重量%、Z n 1.0～12.0 重量%、B i 0.1～2.4 重量%、S e 0.05～1.2 重量%を含有する銅基合金である。

上記銅基合金に含まれる P b の含有量は、0.25 重量%以下とした

銅基合金である。

図面の簡単な説明

第1図は、引張試験1の試験結果を示したグラフである。

第2図は、引張試験2の試験結果を示したグラフである。

第3図は、引張試験3の試験結果を示したグラフである。

第4図は、引張試験3の試験結果を示したグラフである。

第5図は、引張試験3の試験結果を示したグラフである。

第6図は、引張試験4の試験結果を示したグラフである。

第7図は、切削性試験の試験結果を示したグラフである。

第8図は、試料No. 62～No. 64のシャルピー衝撃試験結果、及びBi-Pb面積比率を示したグラフである。

第9図は、試料No. 65～No. 67のシャルピー衝撃試験結果、及びBi-Pb面積比率を示したグラフである。

第10図は、標準サンプル（比較例）の金属組織写真（倍率400倍）である。

第11図は、第10図の金属組織写真における各元素のマッピングである。

第12図は、Pを0.09重量%含有した試料No. 63の金属組織写真（倍率400倍）である。

第13図は、第12図の金属組織写真における各元素のマッピングである。

第14図は、Teを0.21重量%含有した試料No. 66の金属組織写真（倍率400倍）である。

第15図は、第14図の金属組織写真における各元素のマッピングである。

第16図は、試料No. 62～No. 64の面積比率を測定した組織観察写真（画像処理前、及び画像処理後）である。

第17図は、試料No. 65～No. 67の面積比率を測定した組織観察写真（画像処理前、及び画像処理後）である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の銅基合金において、単独若しくは互いに結合した状態で存在するBi、Pbと、合金又は金属間化合物を形成する添加元素の添加意義について説明する。

合金に添加元素を加えると、合金組織中にBi-M金属間化合物（又は合金）、Pb-M金属間化合物（又は合金）、或いはBi-Pb-M金属間化合物（又は合金）等が形成され、合金組織中におけるBi-Pb 2元系共晶物の発生を抑制する。なお、上記Mとは添加元素のことであり、Te、P、Zr、Ti、Co、In、Ca、B、及びミッシュメタル等からなる群より1種又は2種以上選択されたものである。

これは、Te、P、Zr、Ti、Co、In、Ca、B、及びミッシュメタル等からなる群より1種又は2種以上選択された添加元素を含有することで、鋳物の凝固過程において、合金組織中にBi-Pb 2元系共晶物が晶出するよりも早く、Bi-Pb 2元系共晶物より融点の高いBi-M金属間化合物（又は合金）、Pb-M金属間化合物（又は合金）、或いはBi-Pb-M金属間化合物（又は合金）等が形成され、合金組織中にBi-Pb 2元系共晶物を形成するBi、Pbが減少するためであり、これにより、Bi-Pb 2元系共晶物の発生が抑制される。

上述のように、Bi-Pb 2元系共晶物の発生が抑制されることで、高温下での機械的性質を向上させる。

特に、好ましい銅基合金としては、Cu-Sn-Zn-Bi系、及びCu-Sn-Zn-Bi-Se系の銅基合金であり、この銅基合金は、

以下に示す成分元素を含有する形態を採用しており、各成分範囲とその理由を具体的に詳述する。

S_n : 2.8 ~ 6.0 重量%

α 相に固溶し、強度、硬さの向上、及び S_nO_2 の保護皮膜の形成により、耐磨耗性と耐食性を向上させるために含有する。 S_n は実用成分範囲において、含有量を増やすにつれて、切削性を低下する元素である。従って、含有量を抑えつつ、更には耐食性を低下させない範囲で、機械的性質を確保することが必要となる。より好ましい範囲として、 S_n の含有量の影響を受けやすい伸びの特性に注目し、鑄造条件が若干異なっても、最も特性の良い 4.0 重量% 付近の伸びを確実に得られる範囲として、3.5 ~ 4.5 重量% を見出した。

Zn : 1.0 ~ 12.0 重量%

切削性に影響を与えずに、硬さや機械的性質、とりわけ伸びを向上させる元素として有効である。高温特性改善に有効な含有量は、 Bi 、 Pb と合金又は金属間化合物を形成する Te 等の添加元素と Se の含有量を考慮すると、1.0 重量% 以上が有効である。また、 Zn は溶湯中へのガス吸収による S_n 酸化物の発生を抑制し、溶湯の健全性にも有効であるので、この作用を発揮させるために 4.0 重量% 以上の含有が有効である。より実用的には、 Bi や Se の抑制分を補う観点から 5.0 重量% 以上の含有が望ましい。一方、 Zn は蒸気圧が高いので、作業環境の確保や、鑄造性を考慮すると、12.0 重量% 以下の含有が望ましい。経済性も考えると、とりわけ約 8.0 重量% が最適である。

Bi : 0.1 ~ 3.0 重量%

0.1 重量% 以上の含有が切削性を向上させるために有効である。鑄造の凝固過程で鑄造品に発生するポロシティに入り込み、引け巣等の鑄造欠陥の発生を抑制し、鑄物の健全性を確保するためには、0.6 重量% 以上含有することが有効である。一方、必要とされる機械的性質を確保するためには、3.0 重量% 以下とすることが有効であり、とりわけ 1.7 重量% 以下とすることが含有量を抑えつつ、機械的性質を十分確

7.

保するために有効である。実用的には、S e の含有と共に B i を 0. 1 ～ 2. 4 重量%含有することが好ましく、S e の最適含有量も考慮すると、約 1. 3 重量%が最適である。

S e : 0. 0 5 ～ 1. 2 重量%

銅合金中に B i - S e 、 Z n - S e 、 C u - S e の金属間化合物として存在し、B i と同様に切削性や鋳物の健全性の確保に寄与する成分である。従って、S e の含有は、B i の含有量を抑えつつ、機械的性質や鋳物の健全性に有効である。その含有量の上限値は、経済性の観点から 1. 2 重量%とした。また、S e は微量の含有でも鋳物の健全性の確保に寄与するが、その作用を確実に得るためには、0. 0 5 重量%以上の含有が有効であり、この値を下限値とした。とりわけ約 0. 2 重量%が最適である。

T e : 0. 0 1 ～ 1. 0 重量%

T e は、マトリックス中に固溶することなく、分散することによって、切削性を向上させる成分である。しかし、T e による切削性向上効果は 0. 0 1 重量%未満では発揮されない。また、金属間化合物 T e P b (融点約 9 1 7 °C) を晶出させ、B i - P b 2 元系共晶物の発生を抑制するためには、0. 0 5 重量%以上の含有が好ましいが、1. 0 重量%を超えての含有は経済性が悪く、含有量に見合うだけの引張強度の低下の改善にはならない。これらの点から、T e の含有量を 0. 0 1 ～ 1. 0 重量%とし、好ましくは 0. 0 5 ～ 0. 5 重量%とした。

P : 0. 0 1 ～ 0. 5 重量%

溶湯の脱酸を促進し、健全な鋳物を製作することを目的として、0. 0 1 ～ 0. 5 重量%を含有する。過剰の含有は固相線が低下し偏析を起こしやすい。また、P は結晶粒を微細化し、機械的性質を向上させる働きがある。脱酸剤として P を添加する場合、合金への P 含有量は通常、0. 0 1 5 ～ 0. 0 3 重量%であるが、B i - P b 2 元系共晶物 (融点約 1 2 5 °C) よりも高融点である金属間化合物 P b₃ P₂ を晶出させ、B i - P b 2 元系共晶物の生成を抑制し、高温下における引張強度の低

下を改善するためには、0.05～0.1重量%の含有が好ましい。

Pb：0.25重量%以下

不純物レベルでもPbが0.3～0.4重量%含有されるおそれがあるため、Pbを積極的に含有させない不可避不純物の範囲として、0.25重量%以下とした。

上記したTe、Zrの他、本発明の銅基合金において、Bi-Pb2元系共晶物の発生を抑制することを目的に含有される添加元素は、Te、P、Zr、Ti、Co、In、Ca、B、及びミッシュメタル等からなる群より1種又は2種以上選択することが可能であり、その含有量は0.01～1.0重量%が好ましい。また、Sbを0.05～0.5重量%含有した銅基合金についても、前記添加元素を添加することにより、Bi-Pb2元系共晶物の発生を抑制し、高温特性改善の効果がある。その他、本発明の銅基合金における不可避不純物としては、Fe（0.3重量%以下）、Al（0.01重量%以下）、Si（0.01重量%以下）が挙げられる。

本発明における鉛レス銅基合金のうち、添加元素としてTe、Zrを含有したCu-Sn-Zn-Bi-Se系およびCu-Sn-Zn-Bi系青銅鑄物の引張試験を行い、その試験結果を説明する。引張試験は、試験片をCO₂鑄型を用いて鑄込み温度1130℃でJIS A号方案に鑄造後、切削加工により製作したJIS Z2201に規定の4号試験片とし、アムスラー引張試験機を用いて行った。なお、引張試験は各試料n=4で行い、試験結果はその平均値である。

引張試験は以下の4つの条件で行った。

（試験1）

Teの含有量：0～1.48重量%、試験温度：室温（22℃）、100℃および150℃とした。試料の組成を表1に示す。この試験1で、Te含有の効果を確認する。

表1

試料		化学成分値 (単位 : 重量%)							
		C u	Z n	S n	B i	S e	P b	P (ppm)	T e
比較例	No. 1	86.3	8.16	4.16	1.17	0.15	0.005	194	0
本発明	No. 2	85.9	8.28	4.36	1.19	0.19	0.006	199	0.04
本発明	No. 3	86.1	8.33	4.19	1.17	0.19	0.004	182	0.11
本発明	No. 4	86.0	8.30	4.28	1.22	0.18	0.004	193	0.16
本発明	No. 5	85.7	8.06	4.17	1.28	0.20	0.005	232	0.50
本発明	No. 6	85.1	8.27	4.09	1.30	0.20	0.004	190	0.99
本発明	No. 7	84.7	8.14	4.11	1.32	0.21	0.004	216	1.48

(試験 2)

T e の含有量 : 0 ~ 0. 1 7 重量%、S e の含有量 : 0 ~ 1. 2 重量%、試験温度 : 1 5 0℃とした。試料の組成を表 2 に示す。この試験 2 で、T e の含有による効果を、S e の含有量を変えた試料にて確認する。

表 2

試料		化学成分値 (単位: 重量%)							
		Cu	Zn	Sn	Bi	Se	Pb	P (ppm)	Te
比較例	No. 8	86.4	8.30	3.91	1.2	0	0.0105	196	0
比較例	No. 9	85.9	8.18	4.24	1.38	0.21	0.0094	207	0
比較例	No. 10	85.6	8.32	4.21	1.36	0.42	0.0121	216	0
比較例	No. 11	85.2	8.50	4.13	1.41	0.65	0.0096	190	0
比較例	No. 12	85.1	8.14	4.05	1.4	1.18	0.0099	230	0
本発明	No. 13	86.4	8.32	3.98	1.25	0	0.0096	209	0.06
本発明	No. 14	85.8	8.30	4.12	1.34	0.22	0.0112	201	0.06
本発明	No. 15	85.3	8.30	4.27	1.48	0.50	0.0106	218	0.04
本発明	No. 16	85.7	8.24	4.02	1.36	0.60	0.008	208	0.05
本発明	No. 17	85.3	8.21	3.91	1.42	1.13	0.0092	223	0.06
本発明	No. 18	86.4	8.30	3.98	1.21	0.01	0.0097	206	0.11
本発明	No. 19	86.2	8.22	4.02	1.27	0.21	0.0105	226	0.1
本発明	No. 20	86.0	8.16	4.02	1.3	0.43	0.0135	205	0.12
本発明	No. 21	86.2	7.99	3.96	1.22	0.58	0.0104	203	0.1
本発明	No. 22	84.9	8.38	4.09	1.36	1.20	0.0162	216	0.11
本発明	No. 23	86.6	8.35	3.82	1.23	0	0.0147	208	0.14
本発明	No. 24	86.5	7.95	4.03	1.27	0.21	0.0055	208	0.14
本発明	No. 25	85.7	8.14	4.25	1.36	0.42	0.0144	207	0.15
本発明	No. 26	85.5	8.25	4.08	1.43	0.64	0.0141	213	0.17
本発明	No. 27	85.0	8.17	4.16	1.41	1.18	0.0118	225	0.15

(試験 3)

Te の含有量: 0 ~ 0.22 重量%、Se の含有量: 0 ~ 0.83 重量%、Zn の含有量: 1.02 ~ 8.53 重量%、試験温度: 150℃とした。試料の組成を表 3 に示す。この試験 3 で、低 Zn への適用を確認する。

表 3

試料		化学成分値 (単位: 重量%)							
		Cu	Zn	Sn	Bi	Se	Pb	P (ppm)	Te
比較例	NO. 28	91.8	1.90	4.57	1.72	0.01	0.0211	182	0
本発明	NO. 29	91.8	1.93	4.46	1.73	0.00	0.0200	203	0.12
本発明	NO. 30	91.8	1.71	4.61	1.82	0.00	0.0188	153	0.21
比較例	NO. 31	91.2	1.97	4.59	1.79	0.45	0.0175	210	0
本発明	NO. 32	91.2	1.99	4.59	1.76	0.45	0.0165	238	0.10
本発明	NO. 33	92.4	1.02	4.34	1.81	0.43	0.0267	146	0.21
比較例	NO. 34	91.4	1.44	4.54	1.79	0.82	0.0271	211	0
本発明	NO. 35	91.3	1.76	4.43	1.68	0.79	0.0169	278	0.09
本発明	NO. 36	91.4	1.48	4.42	1.83	0.83	0.0169	226	0.22
比較例	NO. 37	90.1	3.58	4.57	1.69	0.02	0.0180	234	0
本発明	NO. 38	90.2	3.44	4.62	1.66	0.01	0.0185	229	0.12
本発明	NO. 39	90.1	3.66	4.47	1.63	0.01	0.0260	206	0.22
比較例	NO. 40	89.6	3.73	4.57	1.72	0.38	0.0186	234	0
本発明	NO. 41	89.8	3.70	4.42	1.63	0.41	0.0155	225	0.13
本発明	NO. 42	89.6	3.80	4.54	1.62	0.41	0.0162	242	0.21
比較例	NO. 43	89.8	3.25	4.42	1.69	0.78	0.0209	217	0
本発明	NO. 44	89.4	3.66	4.39	1.70	0.75	0.0142	242	0.12
本発明	NO. 45	89.2	3.71	4.52	1.71	0.77	0.0174	210	0.20
比較例	NO. 46	85.8	8.12	4.54	1.48	0.01	0.0168	246	0
本発明	NO. 47	85.4	8.53	4.56	1.42	0.00	0.0150	232	0.10
本発明	NO. 48	86	8.45	4.22	1.27	0.00	0.0101	226	0.22
比較例	NO. 49	85.1	8.45	4.51	1.53	0.33	0.0143	264	0
本発明	NO. 50	85.4	8.38	4.42	1.45	0.32	0.0139	261	0.11
本発明	NO. 51	85.5	8.36	4.42	1.35	0.28	0.0123	249	0.22
比較例	NO. 52	84.9	8.38	4.54	1.54	0.60	0.0137	262	0
本発明	NO. 53	85	8.34	4.43	1.51	0.64	0.0139	262	0.13
本発明	NO. 54	85	8.26	4.51	1.56	0.58	0.0142	277	0.21

(試験 4)

Zr の含有量: 0 ~ 0.21 重量%、試験温度: 室温 (20℃)、100℃および150℃とした。試料の組成を表 4 に示す。この試験 4 で、Zr 含有の効果を確認する。

表 4

試料		化学成分値 (単位: 重量%)							
		Cu	Zn	Sn	Bi	Se	Pb	P (ppm)	Zr
比較例	No. 55	86.9	7.47	4.00	1.31	0.17	0.054	212	0
本発明	No. 56	86.3	8.28	3.92	1.25	0.18	0.048	256	0.05
本発明	No. 57	86.4	8.00	4.05	1.21	0.17	0.052	239	0.12
本発明	No. 58	86.2	7.87	4.05	1.37	0.18	0.057	253	0.21

試験1の結果を表5及び第1図に示す。この結果からTeを0.04重量%、0.11重量%、0.16重量%、0.50重量%、0.99重量%、1.48重量%含有することにより、100℃では標準175.7N/mm²と比較して、それぞれ198.3N/mm²、210.1N/mm²、218.6N/mm²、215.9N/mm²、202.3N/mm²、197.7N/mm²と引張強度が向上しており、150℃においても標準155.4N/mm²と比較すると、それぞれ168.0N/mm²、185.5N/mm²、209.7N/mm²、208.5N/mm²、195.1N/mm²、194.8N/mm²と引張強度が向上した。このことから、Teを含有させることにより、室温で十分な引張強度を有し、更には高温での引張強度を改善できる。しかし、1.0重量%を超えての含有は経済性が悪いため、含有量を1重量%以下とした。表5及び第1図に示すように、Te0.16重量%において、高温での引張強度が最も高くなる。

表5

試料	温度	引張強度 N/mm ²
No. 1	室温 (22°C)	226.4
	100°C	175.7
	150°C	155.4
No. 2	室温 (22°C)	228.0
	100°C	198.3
	150°C	168.0
No. 3	室温 (22°C)	230.2
	100°C	210.1
	150°C	185.5
No. 4	室温 (22°C)	225.5
	100°C	218.6
	150°C	209.7
No. 5	室温 (22°C)	220.2
	100°C	215.9
	150°C	208.5
No. 6	室温 (22°C)	204.2
	100°C	202.3
	150°C	195.1
No. 7	室温 (22°C)	200.1
	100°C	197.7
	150°C	194.8

試験 2 の結果を表 6 及び第 2 図に示す。なお、 $S_e = 0$ 、0.2 重量%、0.4 重量%、0.6 重量%、1.2 重量%はいずれも狙い値である。この結果から、 $S_e = 0$ のとき、 T_e を 0、0.06 重量%、0.11 重量%、0.14 重量%含有させた試料 No. 8、13、18、23 において、引張強度は、それぞれ 104.7 N/mm²、109.1 N/mm²、118.9 N/mm²、124.6 N/mm² と引張強度が若干向上した。 $S_e = 0.2$ のとき、 T_e を 0、0.06 重量%、0.10 重量%、0.14 重量%含有させた試料 No. 9、14、19、24 において、引張強度は、それぞれ 150.0 N/mm²、150.7 N/mm²、161.8 N/mm²、167.3 N/mm² と $S_e = 0$ の

場合より引張強度が向上した。同様に $S_e = 0.4$ のとき、 T_e を 0、0.04 重量%、0.12 重量%、0.15 重量% 含有させた試料 No. 10、15、20、25 において、引張強度は、それぞれ 146.7 N/mm^2 、148.2 N/mm^2 、185.5 N/mm^2 、204.7 N/mm^2 であり、 $S_e = 0.6$ のとき、 T_e を 0、0.05 重量%、0.10 重量%、0.17 重量% 含有させた試料 No. 11、16、21、26 においては、それぞれ 159.6 N/mm^2 、156.4 N/mm^2 、188.0 N/mm^2 、204.4 N/mm^2 であり、 $S_e = 1.2$ のとき、 T_e を 0、0.06 重量%、0.11 重量%、0.15 重量% 含有させた試料 No. 12、17、22、27 においては、それぞれ 163.5 N/mm^2 、176.6 N/mm^2 、201.2 N/mm^2 、215.3 N/mm^2 であり、 T_e の含有量の増加に伴い引張強度が向上した。このことは、 T_e の含有に加え、 S_e の含有量を増すことにより、高温での引張強度が改善されていることを示すものである。

表 6

試料	引張強度 N/mm ²
No. 8	104.7
No. 9	150.0
No. 10	146.7
No. 11	159.6
No. 12	163.5
No. 13	109.1
No. 14	150.7
No. 15	148.2
No. 16	156.4
No. 17	176.6
No. 18	118.9
No. 19	161.8
No. 20	185.5
No. 21	188.0
No. 22	201.2
No. 23	124.6
No. 24	167.3
No. 25	204.7
No. 26	204.4
No. 27	215.3

とりわけ、第2図に示すように、S_eを0.2重量%含有することにより、高温下における引張強度が、S_eを全く含有しない供試品に対して約50%向上し、T_eを0.05重量%以上含有することにより、高温下における引張強度は更に向上する。S_eの含有量が増えるに伴って、高温下における引張強度も向上するが、その増加傾向は緩やかなものとなる。本実施例においては、経済性の観点からS_eの含有量の上限值を1.2重量%としているが、引張強度の向上割合を考慮すると、0.4重量%を上限とするのが好ましく、とりわけ、0.2重量%が最適である。

試験3の結果を表7、及び第3図乃至第5図に示す。なお、Z_n = 2

重量%、4重量%および8重量%、 $S_e = 0$ 、0.3重量%および0.6重量%はいずれも狙い値である。この結果から、 $Z_n = 2$ の水準では、 $S_e = 0$ のとき、 T_e を0、0.12重量%、0.21重量%含有した試料No. 28～No. 30における引張強度は、それぞれ121.4 N/mm²、150.7 N/mm²、155.5 N/mm²であり、 $S_e = 0.3$ のとき、 T_e を0、0.10重量%、0.21重量%含有した試料No. 31～No. 33における引張強度は、それぞれ170.4 N/mm²、198.7 N/mm²、200.4 N/mm²であり、 $S_e = 0.6$ のとき、 T_e を0、0.09重量%、0.22重量%含有した試料No. 34～No. 36における引張強度は、それぞれ154.1 N/mm²、198.0 N/mm²、215.8 N/mm²であり、 S_e 、 T_e 含有量の増加に伴い引張強度が向上した。また、 $Z_n = 4$ 重量%（試料No. 37～No. 45）、8重量%（試料No. 46～No. 54）の水準でも、同様に $S_e = 0$ では T_e 含有量の増加に伴う引張強度の向上は $S_e = 0.3$ 重量%及び0.6重量%の場合に比べて少ないが、 $S_e = 0.3$ 重量%及び0.6重量%の場合は、 S_e 、 T_e 含有量の増加に伴い引張強度が向上した。このことは、試験2と同様、 T_e の含有に加え、 S_e の含有量を増すことにより、高温での引張強度が改善されていることを示すものである。表7、第3図乃至第5図に示すように、 Z_n の含有量が低くとも、本発明の適用の効果がある。

表7

試料	引張強度 N/mm ²
No. 28	121.4
No. 29	150.7
No. 30	155.5
No. 31	170.4
No. 32	198.7
No. 33	200.4
No. 34	154.1
No. 35	198.0
No. 36	215.8
No. 37	117.1
No. 38	161.1
No. 39	174.6
No. 40	144.2
No. 41	191.3
No. 42	206.9
No. 43	162.3
No. 44	200.7
No. 45	220.4
No. 46	120.5
No. 47	128.1
No. 48	156.1
No. 49	155.0
No. 50	163.8
No. 51	196.9
No. 52	156.5
No. 53	187.0
No. 54	217.6

試験４の結果を表８及び第６図に示す。この結果から Z_r を０．０５重量％、０．１２重量％、０．２１重量％含有することにより、１００℃では標準１７０．４ N/mm^2 と比較して、それぞれ１８０．１ N/mm^2 、１９４．７ N/mm^2 、２０５．６ N/mm^2 と引張強度が向上しており、１５０℃においても標準１４９．４ N/mm^2 と比較すると

、それぞれ 157.8 N/mm^2 、 172.0 N/mm^2 、 184.2 N/mm^2 と引張強度が向上した。室温においては T_e と同様、 Z_r 含有量により引張強度の増減はなく、いずれも十分な引張強度を有している。このことから、 Z_r を含有させることによっても、室温で十分な引張強度を有し、更には高温での引張強度を改善できる。以上の試験から、 T_e の含有は高温での引張強度を改善することができ、更には S_e との交互作用によっても、高温での引張強度を改善できることが判明した。また、 Z_r の含有によっても、高温での引張強度を改善できるが、その効果は T_e より若干低い。

表 8

試料	温度	引張強度 N/mm^2
No. 55	室温 (20°C)	223.1
	100°C	170.4
	150°C	149.4
No. 56	室温 (20°C)	220.6
	100°C	180.1
	150°C	157.8
No. 57	室温 (20°C)	225.3
	100°C	194.7
	150°C	172.0
No. 58	室温 (20°C)	219.7
	100°C	205.6
	150°C	184.2

次に、 T_e 添加による切削性能を評価するため、切削試験を行った。

切削試験は従来材、 T_e を含有した本発明実施品、CAC406 について行った。化学成分値を表 9 に示す。

表 9

試料		化学成分値 (単位: 重量%)							
		Cu	Zn	Sn	Bi	Se	Pb	P (ppm)	Te
比較例	No. 59	85.9	8.28	4.36	1.25	0.20	0.006	193	-
本発明	No. 60	85.4	8.33	4.19	1.31	0.19	0.004	188	0.51
CAC406	No. 61	84.6	5.75	4.26	-	-	5.38	202	-

切削試験条件は、加工径 $\phi 30$ 、送り量 0.2 mm/rev 、切込量 3.0 mm 、回転数 1800 rpm 、切削速度 170 m/min 、切削状態ドライで行い、評価はCAC406の切削抵抗を100としたとき、各試料の切削抵抗を切削性指数として表し評価した。以下に切削性指数の求め方を示す。

$$\text{切削性指数} = (\text{CAC406の切削抵抗値}) / (\text{各試料の切削抵抗値}) \times 100$$

切削性試験の結果を表10及び第7図に示す。この結果から、比較例の切削性指数は84.4、Teを0.51重量%含有させた試料は95.1であり、Teを含有させることにより切削性が大幅に改善されている。

表 10

試料		切削性指数
比較例	No. 59	84.4
本発明	No. 60	95.1
CAC406	No. 61	100

次に、本発明における銅基合金のうち、添加元素としてPを含有したCu-Sn-Zn-Bi-Se系青銅合金の試験例を含んだ実施例、及び添加元素としてTeを含有したCu-Sn-Zn-Bi-Se系青銅合金の試験例を含んだ実施例を説明する。

Cu-Sn-Zn-Bi-Se系青銅合金をベースに、添加元素として、Pを0.05～0.09重量%含有した青銅鋳物と、Teを0.1

～0.21重量%含有した青銅鑄物を用意し、この青銅鑄物に高温シャルピー衝撃試験を行い、その試験結果を説明する。なお、前記青銅鑄物に含まれるPbの含有量は、0.2重量%以下とした。

シャルピー衝撃試験は、試験片をCO₂鑄型を用いて鑄込み温度1130℃で鑄造後、切削加工により製作したJIS Z2202に規定の3号試験片とし、試験機にはJIS B7722に規定のシャルピー衝撃試験機(300J)を用いて行った。また、試験にはオイルバスを使用し、試験片を高温オイルにより100℃に昇温後、10分間保持し、オイルバスから取り出した後、5秒以内にシャルピー衝撃試験を行った。

表11に、各試験片の化学成分値を示し、表12に、標準サンプル(試料No. 64)の衝撃値を100%として、Pを0.05重量%(試料No. 62)、0.09重量%(試料No. 63)含有した試料の衝撃値(対標準比率)を示す。なお、これら試料No. 62～No. 64のデータをグラフ化したものを第8図に示す。

表 1 1

試料		化学成分値 (単位: 重量%)							
		Cu	Zn	Sn	Bi	Se	Pb	P	Te
本発明	No. 62	86.90	7.42	3.90	1.28	0.15	0.20	0.05	—
本発明	No. 63	86.70	7.74	3.90	1.19	0.15	0.19	0.09	—
比較例	No. 64	86.80	7.66	3.80	1.34	0.16	0.18	0.02	—
本発明	No. 65	86.90	7.72	3.74	1.26	0.16	0.20	0.02	0.10
本発明	No. 66	87.00	7.54	3.87	1.18	0.17	0.19	0.02	0.21
比較例	No. 67	87.00	7.55	3.84	1.23	0.15	0.19	0.02	—

また、表12に、標準サンプル(試料No. 67)の衝撃値を100%として、Teを0.1重量%(試料No. 65)、0.21重量%(試料No. 66)含有した試料の衝撃値を示す。なお、これら試料No. 65～No. 67のデータをグラフ化したものを第9図に示す。

表 1 2

試料		B i - P b 共晶物 面積比率 (%)	衝撃値 対標準比率 (%)
本発明	No. 62	0.103	126
本発明	No. 63	0.104	273
比較例	No. 64	0.268	100
本発明	No. 65	0.052	175
本発明	No. 66	0.035	248
比較例	No. 67	0.212	100

第8図に示すように、Pを0.05重量%含有すると、衝撃値が標準サンプルに比べて126%向上し、Pを0.09重量%含有すると、衝撃値が標準サンプルに比べて273%向上した。従って、Pの含有に伴って、合金の衝撃値が向上することが判明した。

また、第9図に示すように、Teを0.1重量%含有すると、衝撃値が標準サンプルに比べて175%向上し、Teを0.21重量%含有すると、衝撃値が標準サンプルに比べて248%向上した。従って、Pの含有と同様、Teの含有に伴って、合金の衝撃値が向上することが判明した。

高温衝撃試験の結果、標準サンプルと比較すると、Pの含有が平均して200%、Teの含有が平均して212%の衝撃値の向上を示した。

なお、同表、同図に表されているBi-Pb共晶物の面積比率については、後述する。

さらに、各試験片に、EDX定量分析、及びマッピングを行った。

マッピングとは、特定の元素がどの場所に存在するかを分析するものであり、元素が集中的に存在している部分を黄色で表示するものである。各分析は、シャルピー衝撃試験後の試験片について、その破断面を避けて切断した切断面に対して行なった。新たな標準サンプル（比較例）の金属組織写真（倍率400倍）を第10図に示し、第10図の金属組織写真における各元素のマッピングを第11図に示す。

また、この標準サンプル（比較例）の化学成分値を表13に示し、第

10図の金属組織写真に表した領域1～3におけるEDX定量分析結果を表14に示す。

表 1 3

化学成分値 (単位: 重量%)						
Cu	Zn	Sn	Bi	Se	Pb	Cr
87.0	7.78	3.53	1.27	0.15	0.21	0.005未満

表 1 4

	化学成分値 (単位: 重量%)						
	Cu	Zn	Sn	Bi	Se	Pb	Cr
領域1	5.63	2.39	0.50	44.31	0.18	46.98	0.00
領域2	2.84	0.52	0.13	96.50	0.01	0.00	0.00
領域3	3.81	45.66	0.15	0.00	50.27	0.08	0.02

第11図及び表14から明らかであるように、第11図に示す標準サンプルのマッピング結果から、BiとPbは領域1において共存していることが判明し、表14に示すEDX定量分析結果から、BiとPbは領域1において集中してBi-Pb 2元系共晶物を作っていることが判明した。

次に、Pを0.09重量%含有した試料No. 63の金属組織写真（倍率400倍）を第12図に示し、第12図の金属組織写真における各元素のマッピングを第13図に示す。また、第12図の金属組織写真に表した領域1、2におけるEDX定量分析結果を表15に示す。

表 1 5

	化学成分値 (単位: 重量%)						
	Cu	Zn	Sn	Bi	Se	Pb	P
領域1	2.69	45.98	0.02	0.00	51.01	0.24	0.06
領域2	6.28	1.15	0.06	92.34	0.14	0.00	0.03

第13図及び表15から明らかであるように、第13図に示すマッピング結果から、PとPbは領域1において共存していることが判明し、表15に示すEDX定量分析結果から、PとPbは領域1において集中的にP-Pb金属間化合物を作っていることが判明した。

ここで、合金とは、2種類以上の金属元素が固体状態で溶け合った状態をいう。さらに、金属間化合物とは、合金の中でも2つ以上の成分金属が、互いに比較的簡単な原子数の割合で結合してできる化合物のことをいう。

次に、Teを0.21重量%含有した試料No. 66の金属組織写真（倍率400倍）を第14図に示し、第14図の金属組織写真における各元素のマッピングを第15図に示す。また、第14図の金属組織写真に表した領域1～5におけるEDX定量分析結果を表16に示す。

表 1 6

	化学成分値（単位：重量%）						
	Cu	Zn	Sn	Bi	Se	Pb	Te
領域1	3.40	43.72	0.00	4.22	43.97	0.26	4.43
領域2	19.22	1.70	2.24	76.44	0.40	0.00	0.00
領域3	43.05	0.27	0.00	10.76	0.38	3.16	42.37
領域4	24.08	19.75	0.00	2.40	3.56	1.65	48.56
領域5	5.57	0.67	0.15	4.15	0.12	53.27	36.08

第15図及び表16から明らかであるように、第15図に示すマッピング結果から、TeとPbは領域1、3、4、5において共存していることが判明し、表16に示すEDX定量分析結果から、TeとPbは上記領域、とりわけ、領域5において集中的にTe-Pb金属間化合物を作っていることが判明した。

また、Bi-Pb2元系共晶物の面積比率を測定するため、組織観察写真を取り込み、画像解析ソフトにより解析を行った。

面積比率とは、画像として取り込んだ視野の面積に対して、目的物（Bi-Pb2元系共晶物相）が占める面積の割合をいう。

B i - P b 2 元系共晶物相の特定は、E D X 定量分析結果と金属組織写真を比較して行なった。金属組織写真は倍率 4 0 0 倍で撮影し、面積比率は各試料で 2 0 視野の平均値を算出した。

標準サンプル（試料 N o . 6 4 ）、P 0 . 0 5 重量%含有した試料 N o . 6 2 、及び P 0 . 0 9 重量%含有した試料 N o . 6 3 の面積比率を測定した組織観察写真（画像処理前、及び画像処理後）を第 1 6 図に示す。なお、添加元素として P を含有した場合の B i - P b 2 元系共晶物の面積比率を測定した結果を表 1 1 に示す。

また、標準サンプル（試料 N o . 6 7 ）、T e 0 . 1 重量%含有した試料 N o . 6 5 、及び T e 0 . 2 1 重量%含有した試料 N o . 6 6 の面積比率を測定した組織観察写真（画像処理前、及び画像処理後）を第 1 7 図に示す。なお、添加元素として T e を含有した場合の B i - P b 2 元系共晶物の面積比率を測定した結果を表 1 2 に示す。

表 1 2 に示すように、標準サンプル（試料 N o . 6 4 ）の B i - P b 相の面積比率は 0 . 2 6 8 % であり、P を含有したときの B i - P b 相の面積比率は、P 0 . 0 5 重量%含有で 0 . 1 0 3 % 、P 0 . 0 9 重量%含有で 0 . 1 0 4 % であった。なお、これら試料 N o . 6 2 ~ N o . 6 4 のデータをグラフ化したものを第 8 図に示す。

また、表 1 2 に示すように、標準サンプル（試料 N o . 6 7 ）の B i - P b 相面積比率は 0 . 2 1 2 % であり、T e 0 . 1 重量%含有で 0 . 0 5 2 % 、T e 0 . 2 1 重量%含有で 0 . 0 3 5 % であった。なお、これら試料 N o . 6 5 ~ N o . 6 7 のデータをグラフ化したものを第 9 図に示す。

第 8 図及び第 9 図に示すように、添加元素として、P 及び T e を含有することで、B i - P b 相の面積比率が 0 . 2 % 以下に抑制されていることが判明した。とりわけ B i - P b 2 元系共晶物の発生を 0 . 1 % 以下に抑制すると、標準サンプル比較で衝撃値が約 1 3 0 % と向上することが判明した。

上記した高温衝撃試験、E D X 定量分析、マッピング、及び B i - P

b 2 元系共晶物の面積比率の測定から、P 及び T e を含有することにより、合金組織中に P - P b 金属間化合物、T e - P b 金属間化合物等を作り、B i - P b 2 元系共晶物の発生を抑制し、さらに、これらの金属間化合物の融点が高いことから、高温の衝撃値が向上したことが判明した。

なお、本発明の銅基合金は、上記した青銅合金に限定されるものではなく、さらに、黄銅系の合金、例えば、熱間鍛造用黄銅の場合には、C u 59.0 ~ 62.0 重量%、S n 0.5 ~ 1.5 重量%、B i 1.0 ~ 2.0 重量%、S e 0.03 ~ 0.20 重量%、F e 0.05 ~ 0.20 重量%、P 0.05 ~ 0.10 重量%の成分範囲を含有し、切削加工用黄銅の場合には、C u 61.0 ~ 63.0 重量%、S n 0.3 ~ 0.7 重量%、B i 1.5 ~ 2.5 重量%、S e 0.03 ~ 0.20 重量%、F e 0.1 ~ 0.30 重量%、P 0.05 ~ 0.10 重量%の成分範囲を含有する鉛レス銅基合金等にも適用可能である。

さらに、上記実施例においては、T e、P 等の添加元素を加えることにより、合金組織中における B i - P b 2 元系共晶物の発生を抑制するようにしているが、銅基合金の鑄造過程において、スクラップ等のリターン材の使用量を減らし、P b の含有量を不可避不純物としての上限値である 0.2 重量%よりも更に低く調整することにより抑制してもよい。

産業上の利用可能性

本発明によると、単独若しくは互いに結合した状態の B i、P b と、合金又は金属間化合物を形成する添加元素を加えることにより、合金組織中に B i - P b 2 元系共晶物の発生を抑制することで、高温下における機械的性質、とりわけ引張強度の低下を改善することが可能となった。

また、本発明の銅基合金は、バルブ、継手、管、水栓、給水・給湯用品等の水接触製品を加工成形したり、ガス器具、洗濯機、空調機等の電気・機械製品を加工成形したりするのに適している。

その他、本発明の銅基合金を材料として好適な部材・部品は、特に、バルブや水栓等の水接触部品、即ち、ボールバルブ、ボールバルブ中の空用ボール、バタフライバルブ、ゲートバルブ、グローブバルブ、チェックバルブ、給水栓、給湯器や温水洗浄便座等の取付金具、給水管、接続管及び管継手、冷媒管、電気温水器部品（ケーシング、ガスノズル、ポンプ部品、バーナなど）、ストレーナ、水道メータ用部品、水中下水道用部品、排水プラグ、エルボ管、ベローズ、便器用接続フランジ、スピンドル、ジョイント、ヘッダー、分岐栓、ホースニップル、水栓付属金具、止水栓、給排水配水栓用品、衛生陶器金具、シャワー用ホースの接続金具、ガス器具、ドアやノブ等の建材、家電製品、サヤ管ヘッダー用アダプタ、自動車クーラー部品、釣り具部品、顕微鏡部品、水道メータ一部品、計量器部品、鉄道パンタグラフ部品、その他の部材・部品に広く応用することができる。更には、トイレ用品、台所用品、浴室品、洗面所用品、家具部品、居間用品、スプリンクラー用部品、ドア部品、門部品、自動販売機部品、洗濯機部品、空調機部品、ガス溶接機用部品、熱交換器用部品、太陽熱温水器部品、金型及びその部品、ベアリング、歯車、建設機械用部品、鉄道車両用部品、輸送機器用部品、素材、中間品、最終製品及び組立体等にも広く適用できる。

請求の範囲

1. 単独若しくは互いに結合した状態のBi、Pbと、合金又は金属間化合物を形成する添加元素を加えることにより、高温下での機械的性質、特に引張強度を改善したことを特徴とする銅基合金。

2. 上記添加元素は、Te、P、Zr、Ti、Co、In、Ca、B、及びミッシュメタルからなる群より1種又は2種以上選択される請求の範囲第1項に記載の銅基合金。

3. 上記添加元素は、0.01～2.0重量%含有される請求の範囲第1項又は第2項に記載の銅基合金。

4. 合金組織中におけるBi-Pb2元系共晶物の発生を抑制した請求の範囲第1項乃至第3項の何れか1項に記載の銅基合金。

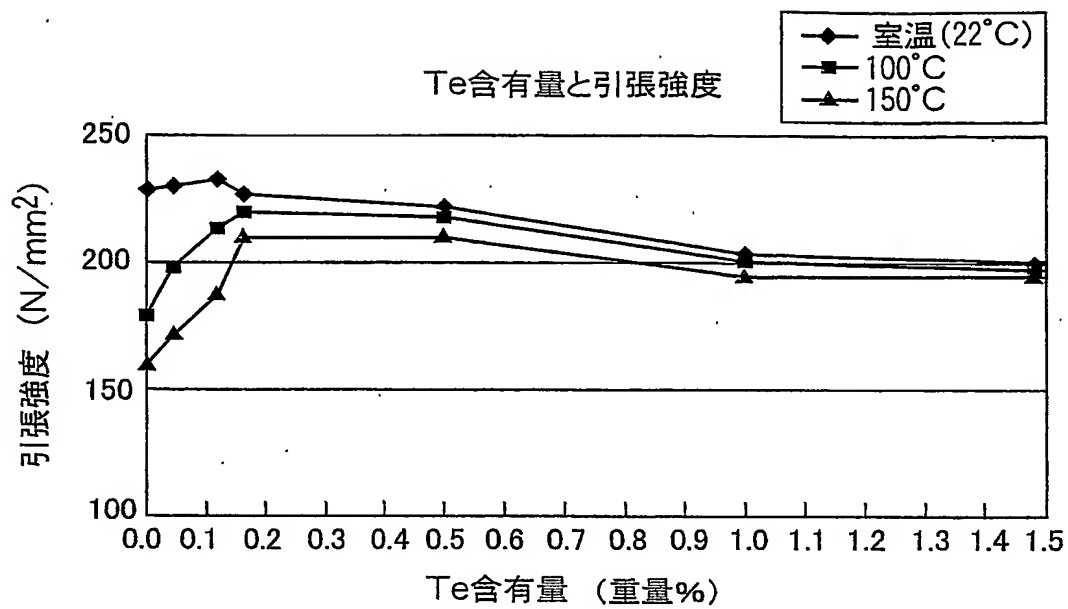
5. 上記銅基合金は、少なくとも、Sn2.8～6.0重量%、Zn1.0～12.0重量%、Bi0.1～3.0重量%を含有する請求の範囲第1項乃至第4項の何れか1項に記載の銅基合金。

6. 上記銅基合金は、少なくとも、Sn2.8～6.0重量%、Zn1.0～12.0重量%、Bi0.1～2.4重量%、Se0.05～1.2重量%を含有する請求の範囲第1項乃至第4項の何れか1項に記載の銅基合金。

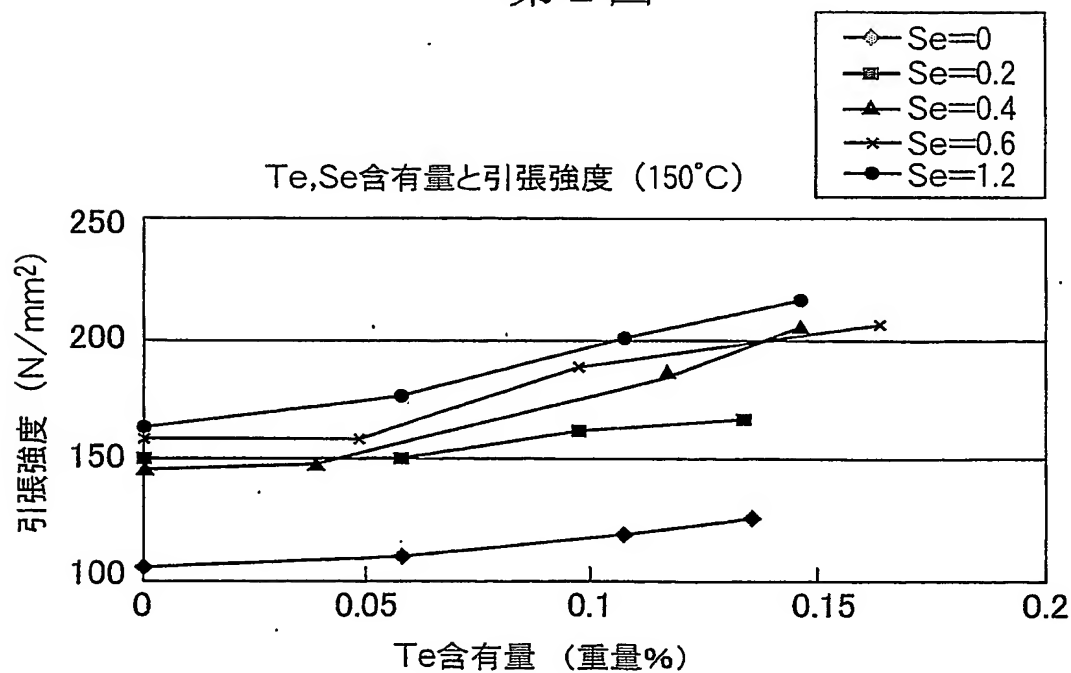
7. 上記銅基合金に含まれるPbの含有量は、0.25重量%以下である請求の範囲第1項乃至第6項の何れか1項に記載の銅基合金。

1 / 13

第1図

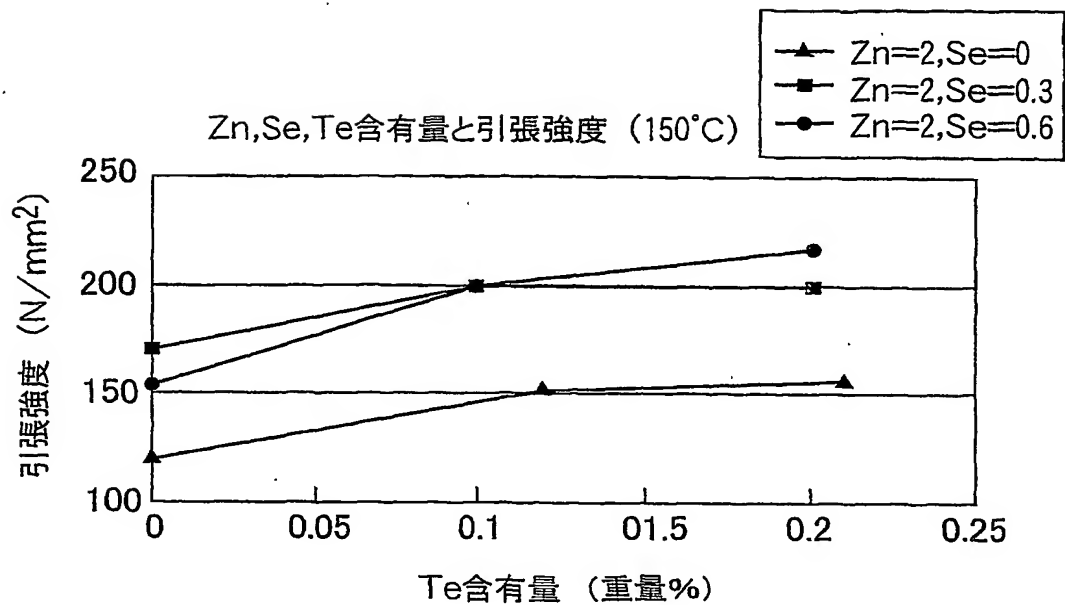


第2図

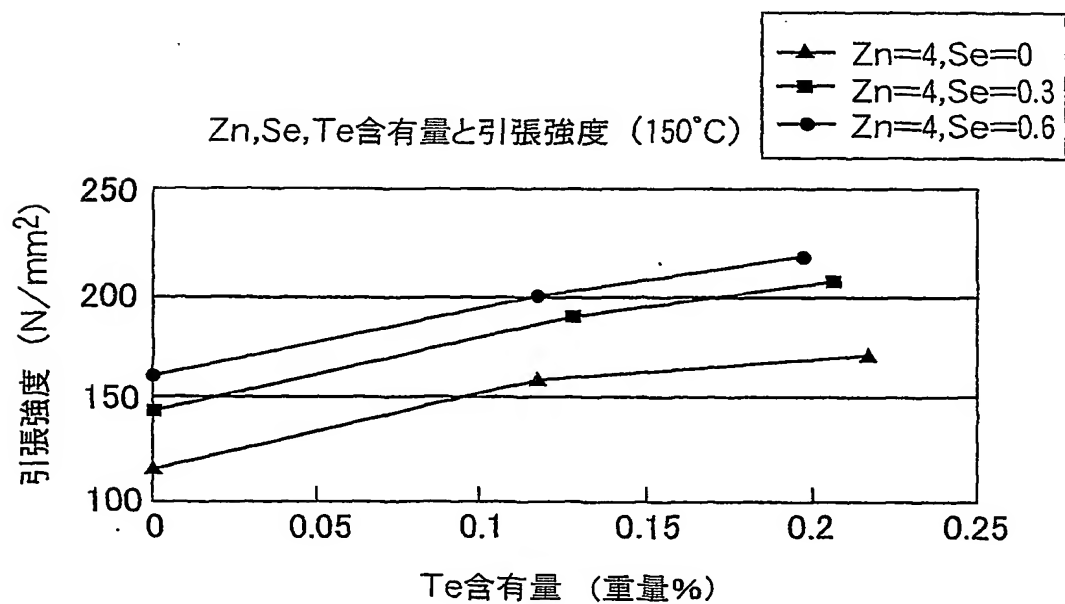


2 / 13

第3図

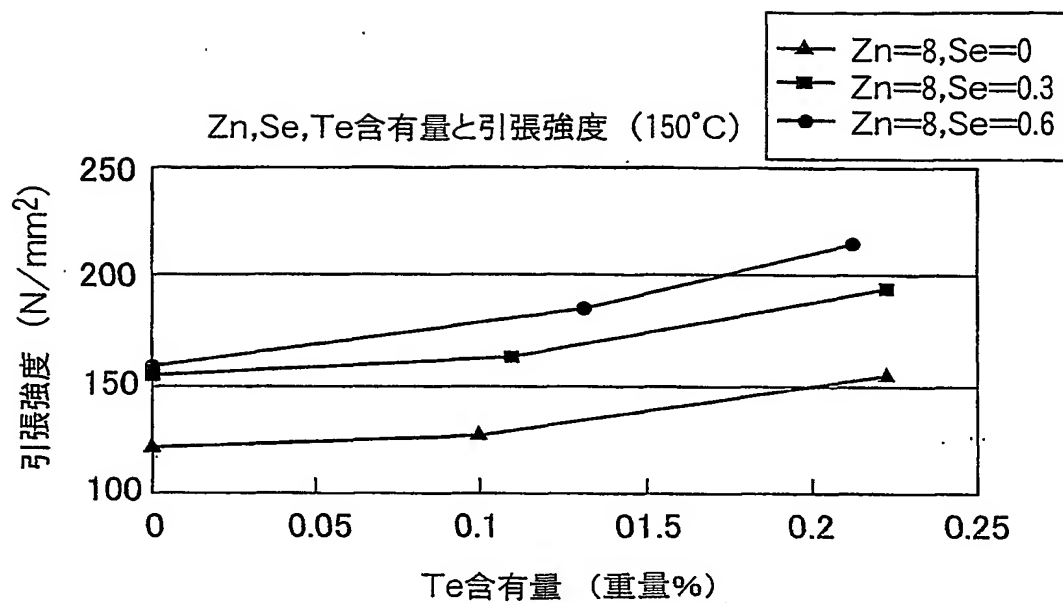


第4図

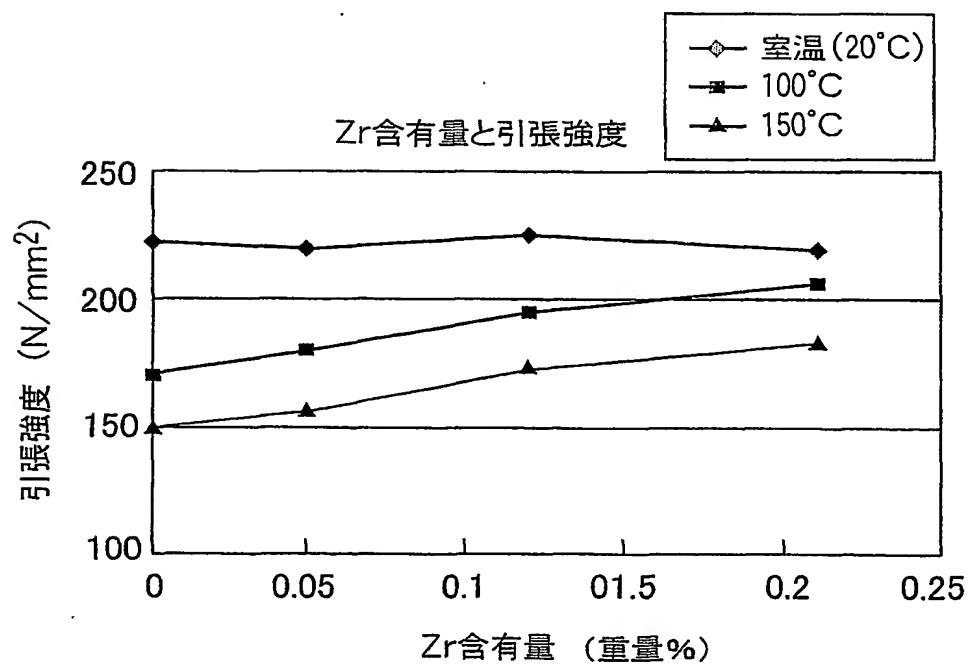


3 / 13

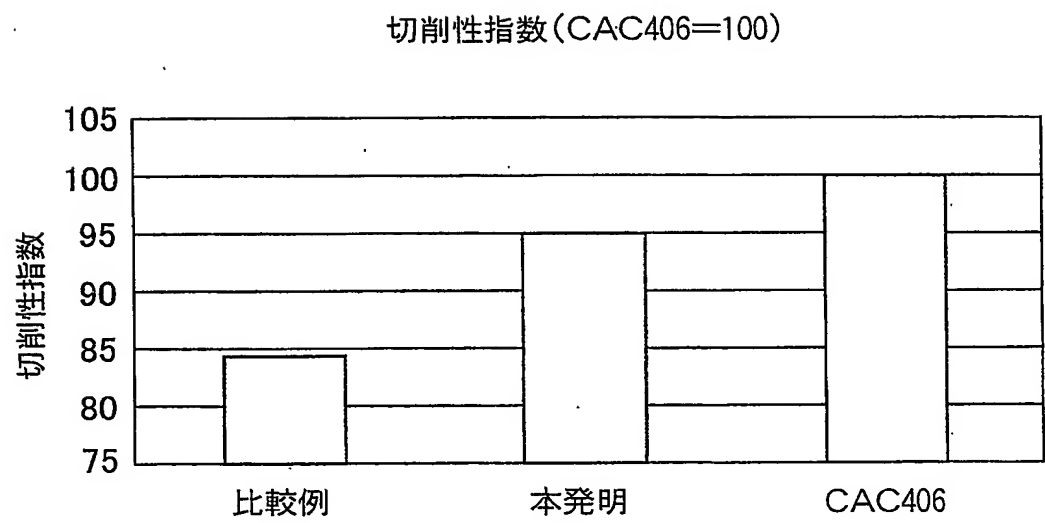
第5図



第6図

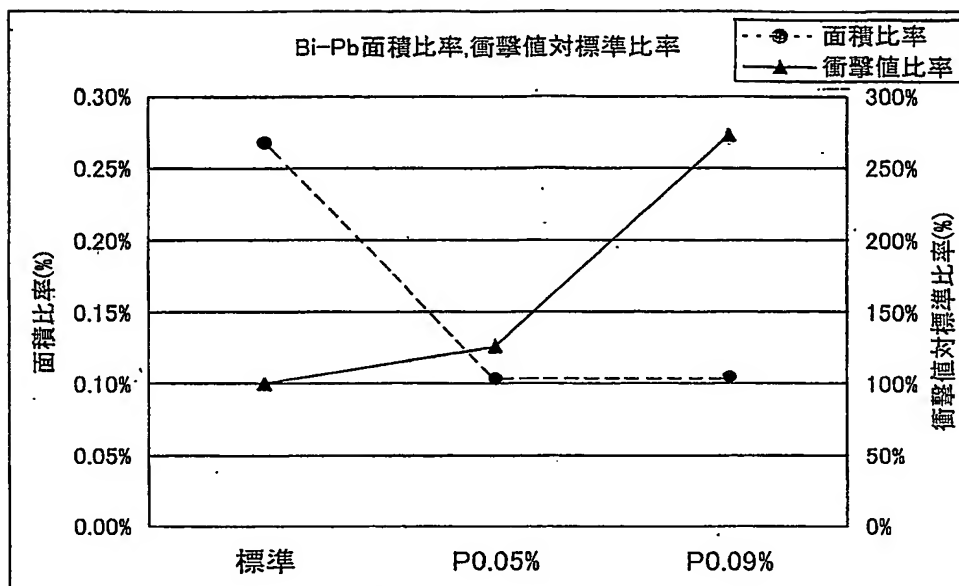


第 7 図

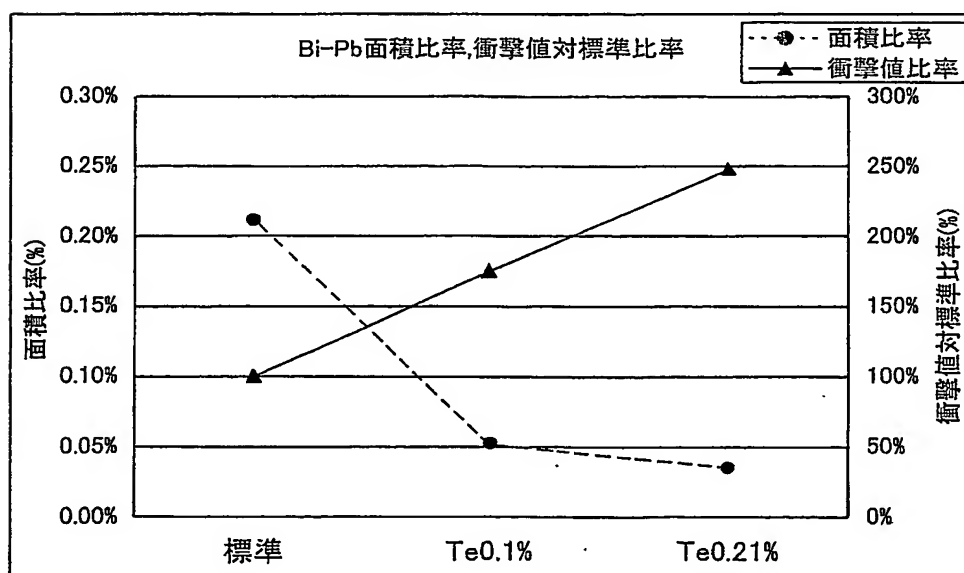


5 / 13

第8図

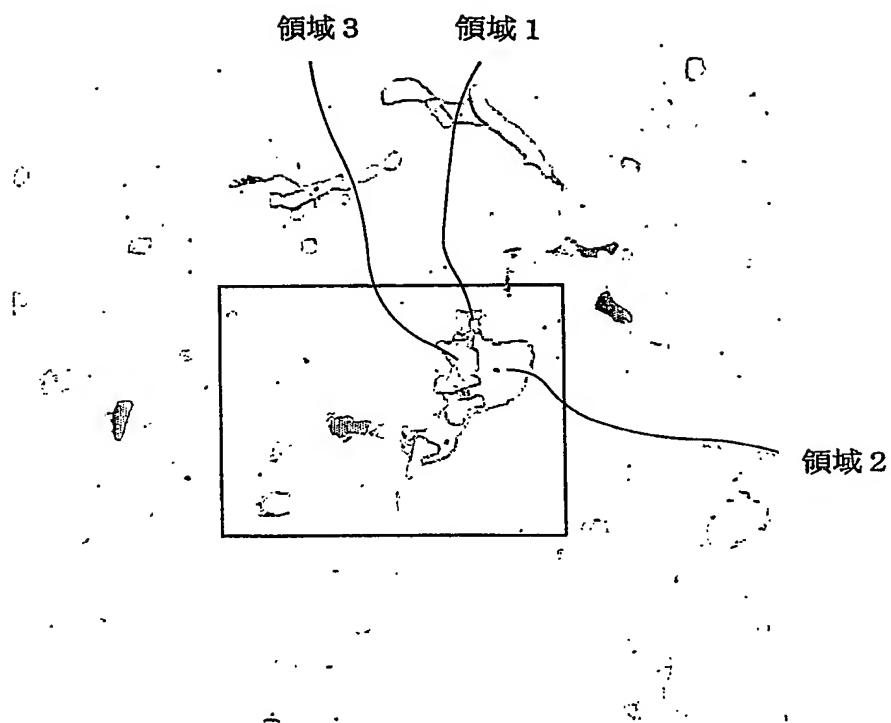


第9図



6 / 13

第 10 図

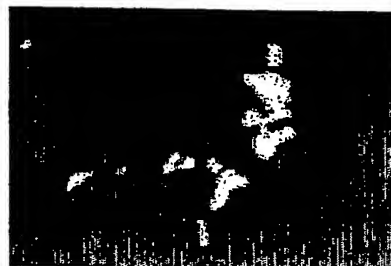


7 / 13

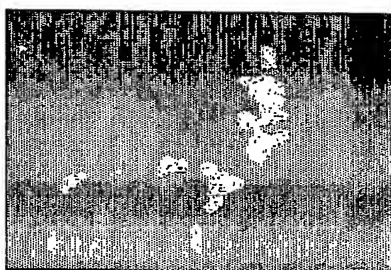
第 1 1 図



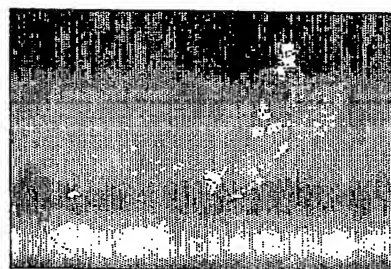
銅 Ka1



亜鉛 Ka1



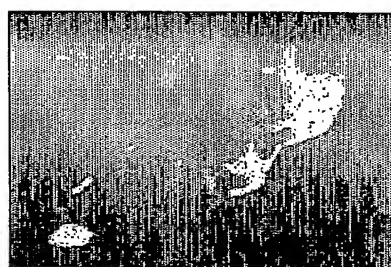
セレン Ka1



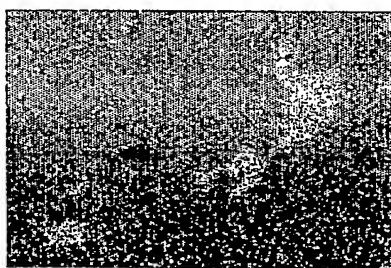
鉛 La1



スズ La1



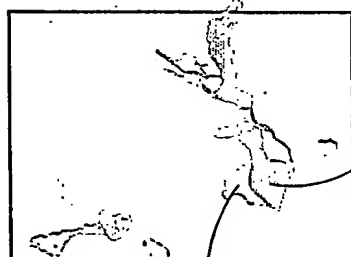
ヒスマス La1



ガリウム Ka1

8 / 13

第 1 2 図



領域 1

領域 2

9 / 13

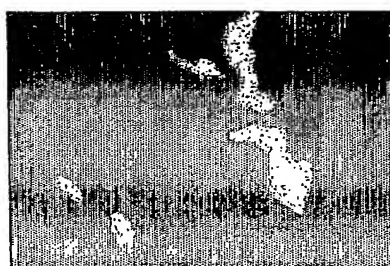
第 13 図



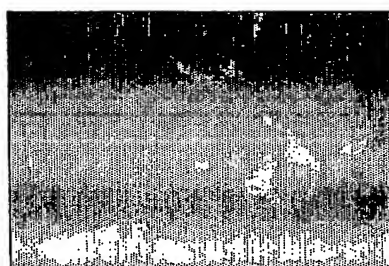
銅 Ka1



亜鉛 Ka1



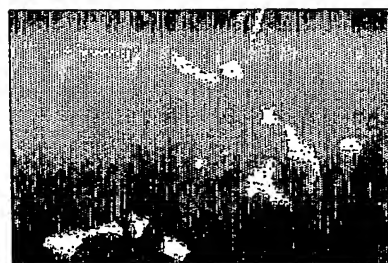
セレン Ka1



鉛 La1



スズ La1



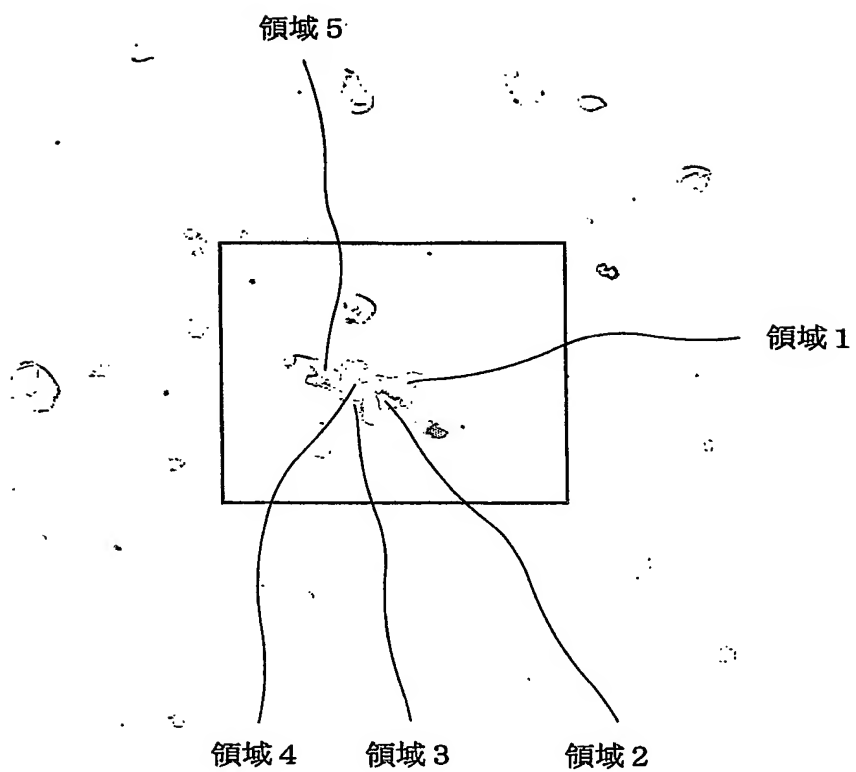
ヒスマス La1



リン Ka1

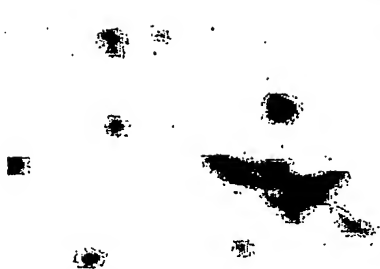
10/13

第14図



11/13

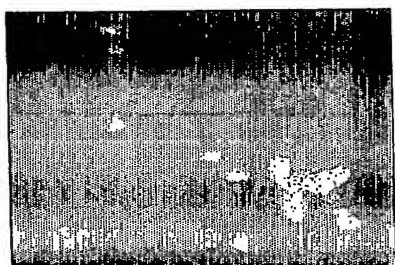
第15図



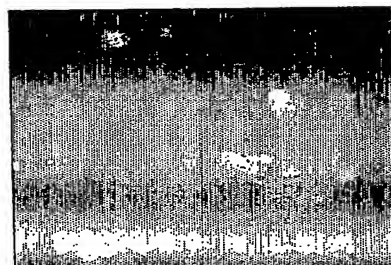
銅 Ka1



亜鉛 Ka1



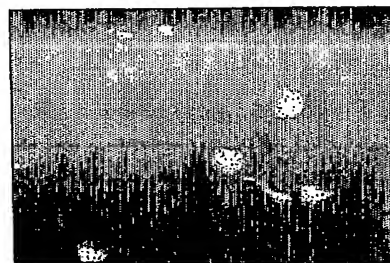
セレン Ka1



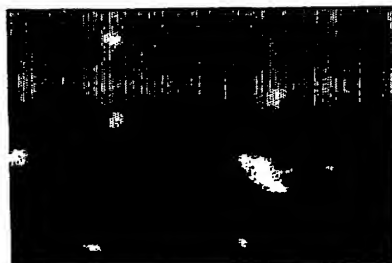
鉛 La1



スズ° La1



ヒスマス La1

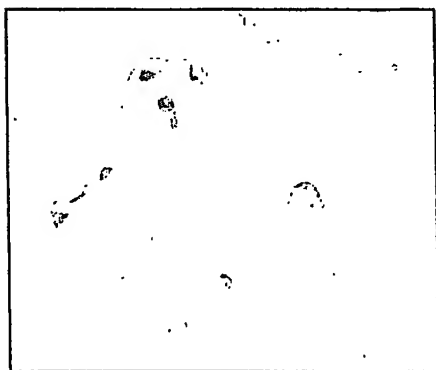


テルル La1

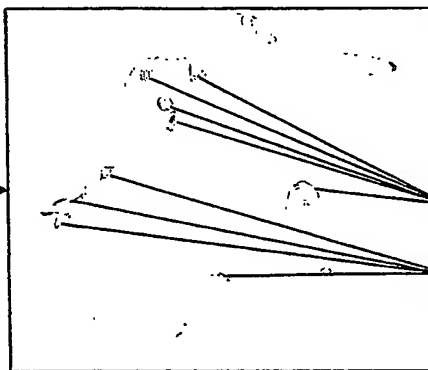
12/13

第16図

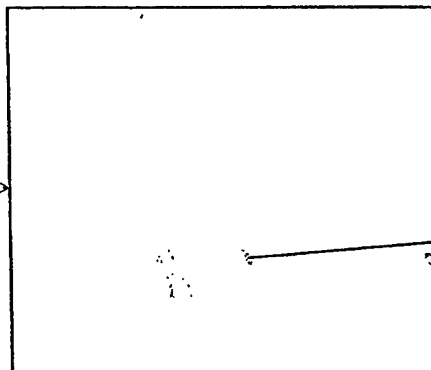
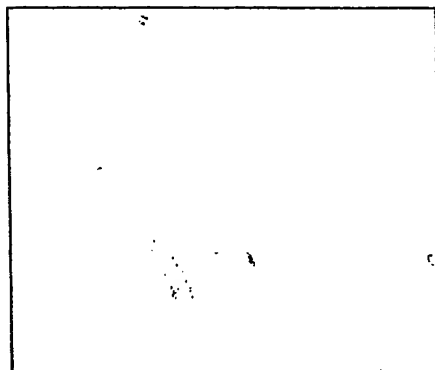
金属顕微鏡組織(画像処理前)



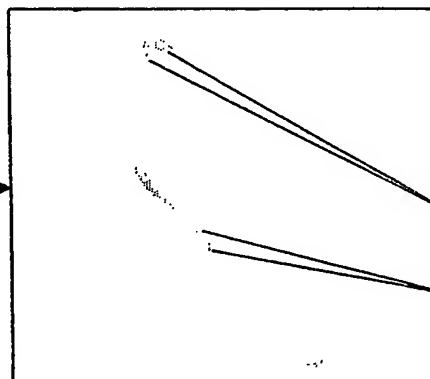
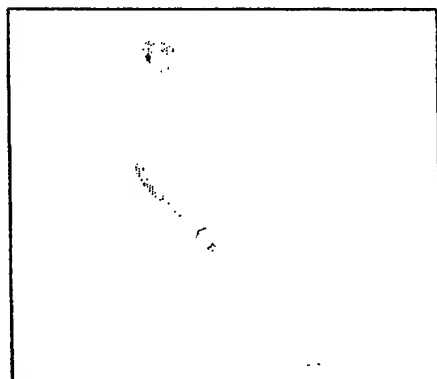
金属顕微鏡組織(画像処理後)



試料 No.3
(標準サンプル)
Bi-Pb 面積比率
0.268%
Bi-Pb
Bi-Pb



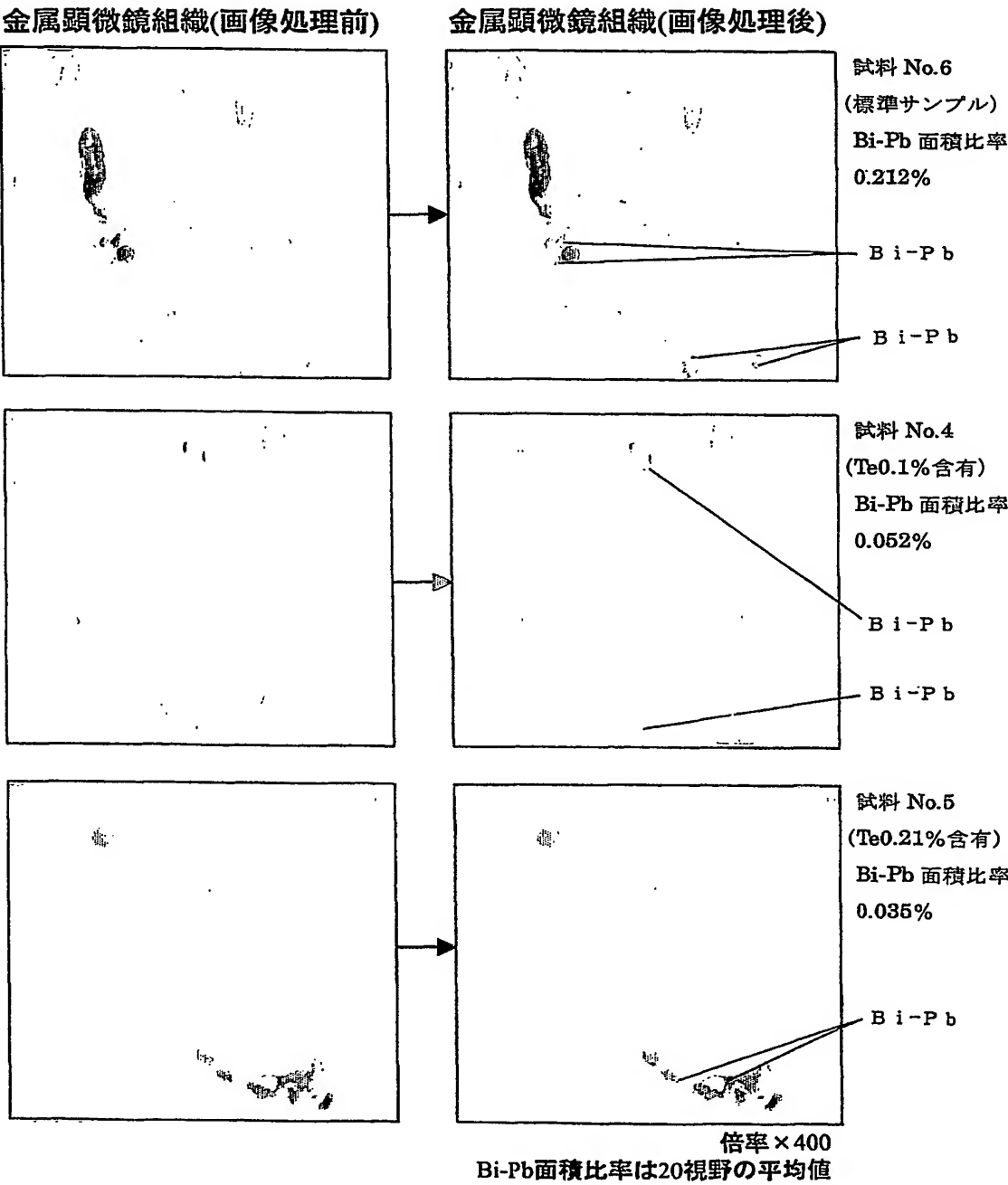
試料 No.1
(P 0.05%含有)
Bi-Pb 面積比率
0.103%
Bi-Pb



試料 No.2
(P 0.09%含有)
Bi-Pb 面積比率
0.104%
Bi-Pb
Bi-Pb

倍率×400
Bi-Pb面積比率は20視野の平均値

第 1 7 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C9/10, C22C9/02, C22C9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C1/00-49/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-88427 A (Kitz Corp.), 27 March, 2002 (27.03.02), Claims; tables 1, 2 (Family: none)	1-7
X	JP 2000-129375 A (Kitz Corp.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims; Par. No. [0014]; table 2 (Family: none)	1-7
X	JP 5-279771 A (Hitachi Aroi Kabushiki Kaisha), 26 October, 1993 (26.10.93), Claims; Par. No. [0007]; tables 1, 7 (Family: none)	1-5, 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 May, 2004 (20.05.04)

Date of mailing of the international search report
08 June, 2004 (08.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C9/10, C22C9/02, C22C9/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C1/00-49/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-88427 A (株式会社キッツ) 2002.03.27, 特許請求の範囲, 【表1】, 【表2】 (ファミリーなし)	1-7
X	J P 2000-129375 A (株式会社キッツ) 2000.05.09, 特許請求の範囲, 【0014】, 【表2】 (ファミリーなし)	1-7
X	J P 5-279771 A (日立アロイ株式会社) 1993.10.26, 特許請求の範囲, 【0007】, 【表	1-5, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.05.2004

国際調査報告の発送日

08.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河野 一夫

4 K

9833

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	1】 , 【表 7】 (ファミリーなし)	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.